

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号
特表2002-503037
(P2002-503037A)

(43)公表日 平成14年1月29日 (2002.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコト [*] (参考)
H 01 S 3/16		H 01 S 3/16	4 H 05 6
C 09 B 57/00		C 09 B 57/00	Z 5 F 07 2
C 09 K 11/06		C 09 K 11/06	
H 01 S 3/213		H 01 S 3/20	B

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 51 頁)

(21)出願番号 特願2000-530963(P2000-530963)
 (86) (22)出願日 平成11年1月23日(1999.1.23)
 (85)翻訳文提出日 平成12年8月4日(2000.8.4)
 (86)国際出願番号 PCT/EP99/00441
 (87)国際公開番号 WO99/40655
 (87)国際公開日 平成11年8月12日(1999.8.12)
 (31)優先権主張番号 98101902.9
 (32)優先日 平成10年2月4日(1998.2.4)
 (33)優先権主張国 欧州特許庁(E P)
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY,
 DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
 LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, KR,
 US

(71)出願人 アクシーバ・ゲーエムベーハー
 ドイツ連邦共和国デ-65926, フランク
 フルト・アム・マイン
 (72)発明者 クロイダー, ヴィリ
 ドイツ連邦共和国デ-55126 マインツ,
 ゼルトリウスリング 13
 (72)発明者 ユ, ヌ
 アメリカ合衆国テネシー州37922, ノック
 スビル, メイプルトゥリー・ドライブ
 534
 (74)代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

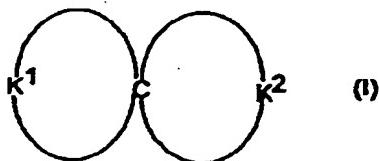
最終頁に続く

(54)【発明の名称】スピロ化合物のレーザー色素としての使用

(57)【要約】

式 (1) : [式中、K¹ および K² は、相互に独立に、共役システムである。] で表されるスピロ化合物のレーザー色素としての使用。

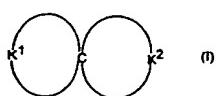
【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(I)：

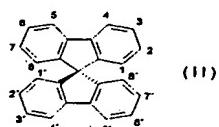
【化1】

〔式中、K₁およびK₂は、相互に独立に、共役システムである。〕

で表されるスピロ化合物のレーザー色素としての使用。

【請求項2】 使用されるスピロ化合物が、式(II)：

【化2】

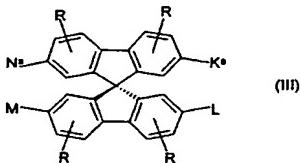


〔式中、ベンジ基は、相互に独立に、置換および／または結合していてもよい。〕

で表されるスピロビフルオレンである、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 式(III)：

【化3】



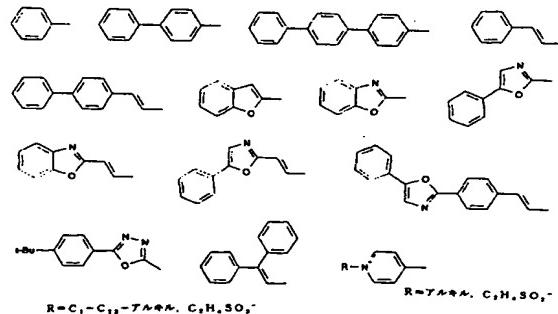
〔式中、記号および指数は、以下の意味を有する：〕

K^a、L、M、N^bは、同一または異なり、かつ、

【請求項4】 式(IIIa)～式(IIIg)：

(IIIa) K^a=L=M=N^bであり、

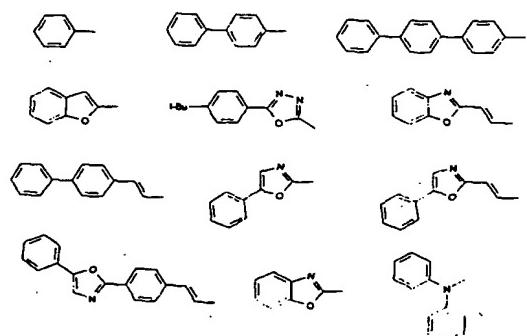
【化5】



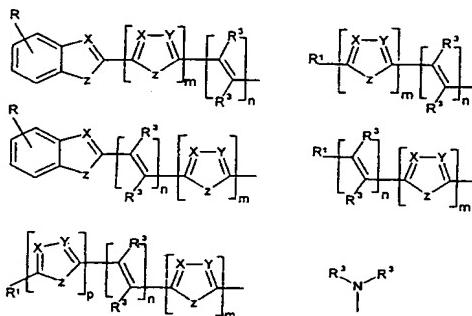
からなる群より選択されるか；

(IIIb) K^a=M=HおよびN^b=Lであり、

【化6】



【化4】



であり；

Rは、各々見かけ上、同一または異なり、K^a、L、M、N^bと同一の意味を有するか；または、H；1～22個の炭素原子を有する線状または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基；—CN；—NO₂；—NR²R³；—Arまたは—O—Arであり；

Arは、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フリルであり、これらの基の各々は、1個または2個の基Rを有することができ；

m、n、pは、0、1、2または3であり；

X、Yは、同一または異なり、CRまたは窒素であり；

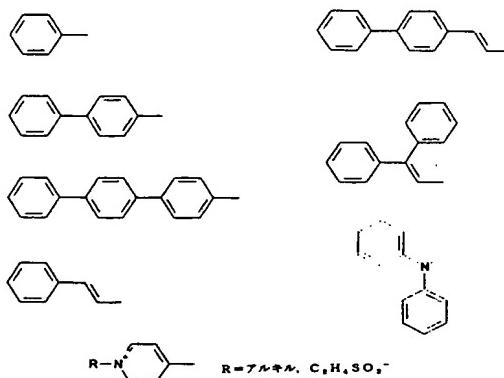
Zは、—O—、—S—、—NR¹—、—CR¹R⁴—、—CH=CH—、—CH=N—であり；R¹、R⁴は、同一または異なってもよく、Rと同一の意味を有し；R²、R³は、同一または異なり、H；1～22個の炭素原子を有する線状または分岐鎖アルキル基；—Ar；3-メチルフェニルである。〕

で表されるスピロビフルオレン誘導体が使用される、請求項1および／または請求項2に記載の使用。

からなる群より選択されるか；

(IIIc) K^a=Mであり、

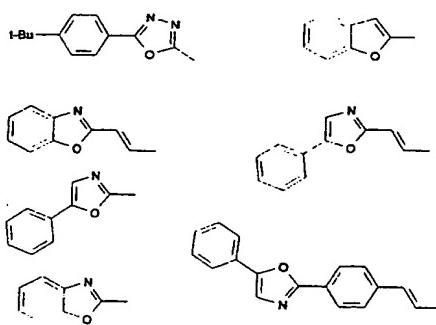
【化7】



からなる群より選択され；

および、N^b=Lであり、

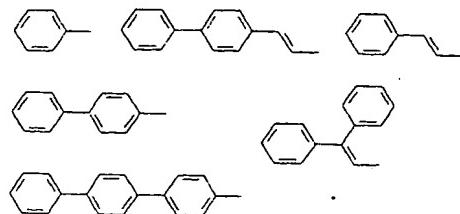
【化8】



からなる群より選択されるか；

(III d) $K=L=M$ であり、

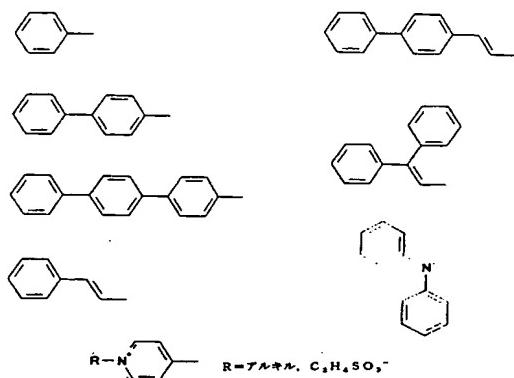
【化9】



からなる群より選択され、

および、 $N=L$ であり、

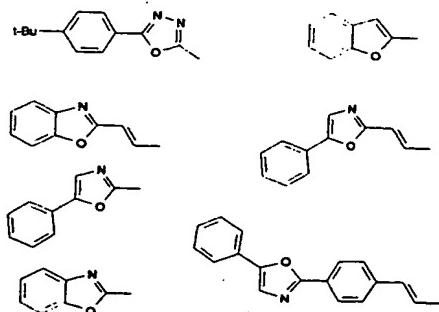
【化10】



からなる群より選択され、

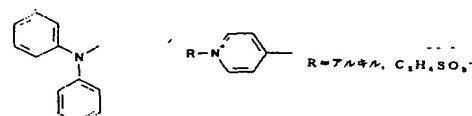
および、 $M=N$ であり、

【化13】



からなる群より選択されるか；

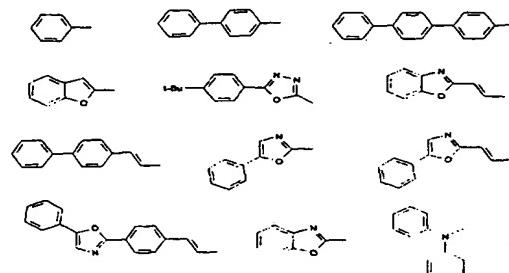
(III g) $K=L$ であり、



からなる群より選択されるか；

(III e) $K=L=H$ および $M=N$ であり、

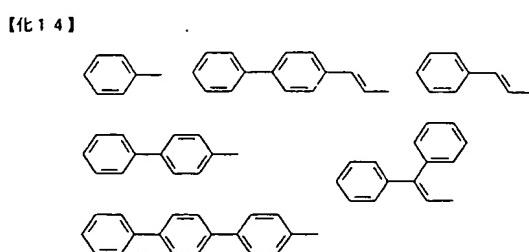
【化11】



からなる群より選択されるか；

(III f) $K=L$ であり、

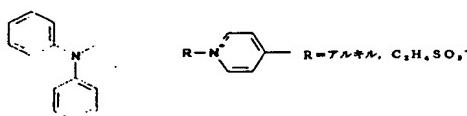
【化12】



からなる群より選択され、

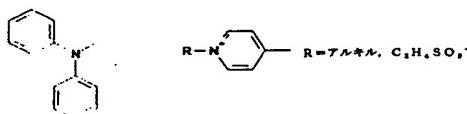
および、 $M=N$ であり、

【化14】



からなる群より選択される。】

で表されるスピロビフルオレン誘導体が使用される、請求項1～請求項3の1項以上に記載の使用。



【発明の詳細な説明】

【0001】

希釈溶液中で有機色素の狭いバンド幅の発光は、いわゆるレーザー色素 (laser dyes) による周知の現象である。【例えば、R. Rau, L. Laser Dyes in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Ed. をあらまし総覧。】このような配列において、色素レーザー (dye laser) は、蛍光色素の希釈溶液を使用する。色素溶液は、薄い壁の石英セルに収容され、閉じたシステムの一部を形成し、レーザー作動の間に、その系を通して、溶液が循環される。活性媒体もまた液体流の形を取り、光学軸に垂直なレーザーキャビティを横切るジェットから放出される。色素の励起は、フラッシュランプのようなエネルギー源を使用し、いわゆる光学ポンプによって造成され；色素レーザーも、また、ガスレーザー、例えば、窒素、アルゴンまたはクリプトンレーザーによって刺激することができる。エキシマー（すなわち、excited dimerの略）レーザーがポンピング光源 (pumping light source)、特に、キセノンクロライドまたはクリプトンフルオライドレーザーとして使用される頻度が高い。レーザー色素としては、古くから公知の非常に多数の蛍光化合物が挙げられ、他の代表例としては、光学的増白剤および蛍光色素がある。この場合、普通のレーザー色素の、適当な溶剤の溶液のみしか使用できない。

【0002】

したがって、有機エミッターを備えたソリッドステートデバイスを製造することが多試みられている。その場合、有機色素の適当な固体マトリックス内の固溶体が利用されてきた。

【0003】

例えば、マトリックスとして有機化学的に改質されたシリケートまたは光学的に透明なポリマー類を用いたゾルゲル法が利用されてきた【W. Hu, et al., Appl. Opt. 36 (1997) 579; R. Reisfeld, Proc. SPIE-INT. Soc. Opt. Eng. 2288 (1994) 563; S. E. Friberg, et

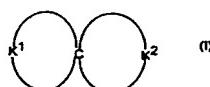
さて、驚くべきことに、スピロ化合物を基体とする低分子有機化合物の特定の類が、狭いバンド幅発光を有する有機ソリッドステート光源における活性物質として特に良質であることが見出された。また、ニートの状態においても、少量のレーザー色素との組合せでホストとして作用する。狭いバンド幅の発光は、半波高全幅値 (FWHM) が 10 nm に等しいかまたはそれより小さいことを意味する。

【0007】

したがって、本発明は、式 (I) :

【0008】

【化16】



【0009】

【式中、K¹およびK²は、相互に独立に、共役システムである。】
で表されるスピロ化合物のレーザー色素としての使用を提供する。

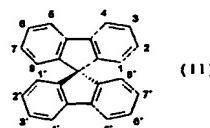
式 (I) で表される化合物は、慣用的な溶剤に容易に溶解し、フィルム形成性が改良され、結晶化する傾向が著しく小さい。これは、有機レーザーデバイスの製造を容易とし、それらの使用寿命を長くする。

【0010】

式 (I) で表される好みの化合物は、式 (II) :

【0011】

【化17】



ai. J. Mater. Synth. Process. 2 (1994) 29; C. Whitehurst, et al. Proc. SPIE-INT. Soc. Opt. Eng. 1328 (1990) 183】。しかし、あらゆる場合に、高濃度でのクエンチングプロセスによる、マトリックス内低濃度のレーザー色素のみが利用可能であるに過ぎない。もう一つの問題は、利用されるレーザー色素の大部分の光安定性に制限があることである。

【0004】

非常に最近、共役ポリマー類がソリッドステートレーザー材料の新しい類であることが記載されている。この場合、レージングは、わずか 7 nm ほどの発光線幅の劇的な崩壊によって立証されている。【M. A. Diaz-Garcia, et al. Synth. Met. 84 (1997) 455; N. Tessler, Synth. Met. 84 (1997); S. V. Frolov et al. Synth. Met. 84 (1997) 471, 473】。

【0005】

さらに最近では、2.5% の DCM レーザー色素をドープしたトリス (8-ヒドロキシキノリン) アルミニウム (Alq₃) の真空蒸着薄膜が、レーザー作用を示すことが記載されている【V. G. Kozlov, et al. Nature 389 (1997) 362】。2-(4-ビフェニル)-5-(4-トーブルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール (PBD) ホスト中の種々のレーザー色素 (1% のオーダー) の低濃度の組み合わせを含有する刺激された発光低分子ホストゲストシステムを得るために、カスケードエネルギー移動を使用することが記載されており【M. Berggren, et al. Nature 389 (1997) 466】；この文献には、また、ニートの PBD フィルムの增幅特性が記載されている。

【0006】

しかし、記載されている低分子量のシステムは、経時的に安定な発光のために必要とされる（熱および）形態的安定性が低いという問題がある。

【0012】

【式中、ベンゼン基は、相互に独立に、置換および／または結合していくてもよい。】

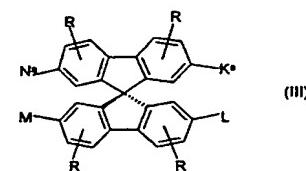
で表される 9, 9'-スピロビフルオレン誘導体である。

【0013】

式 (III) :

【0014】

【化18】



【0015】

【式中、記号および指数は、以下の意味を有する：
K^a, L^b, M^c, N^d は、同一または異なり、かつ、

【0016】

【化19】

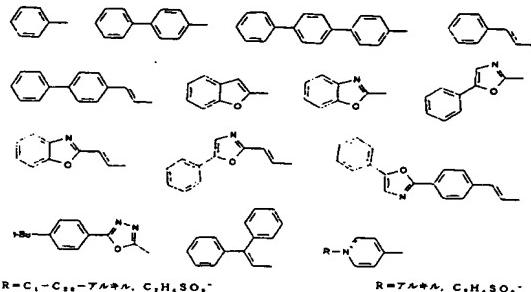
特表2002-503037

式(111)で表される好ましい化合物は、式(111a)～式(111g)で表されるものであり；

(111a) $K=L=M=N$ であり、

【0019】

【化20】



$R = \text{アルキル}, C_6H_5SO_3^-$

【0020】

からなる群より選択されるか；

(111b) $K=M=H$ および $N=L$ であり、

【0021】

【化21】

【0017】

であり；

R は、各々見かけ上、同一または異なり、 K 、 L 、 M 、 N と同一の意味を有するか；または、 H ；1～22個、好ましくは、1～15個、特に好ましくは、1～22個の炭素原子を有する線状または分岐鎖アルキル、アルコキシまたはエステル基； $-CN$ ； $-NO_2$ ； $-NR^2R^3$ ； $-Ar$ または $-O-Ar$ であり；

Ar は、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フリルであり、これらの基の各々は、1個または2個の基 R を有することができ；

m 、 n 、 p は、0、1、2 または 3 であり；

X 、 Y は、同一または異なり、CR または窒素であり；

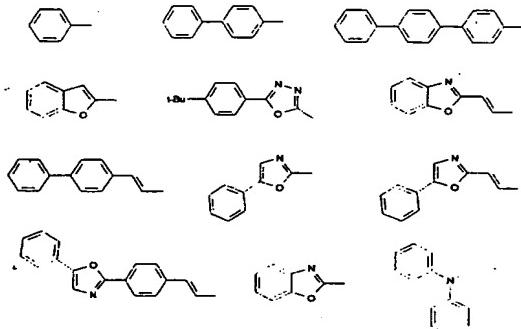
Z は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-CR^1R^4-$ 、 $-CH=CH-$ 、 $-CH=$ または $=N-$ であり；

R^1 、 R^4 は、同一または異なっていてもよく、 R と同一の意味を有し；

R^2 、 R^3 は、同一または異なり、 H ；1～22個の炭素原子を有する線状または分岐鎖アルキル基； $-Ar$ ；3-メチルフェニルである。】

で表されるスピロビフルオレン誘導体が特に好ましい。

【0018】



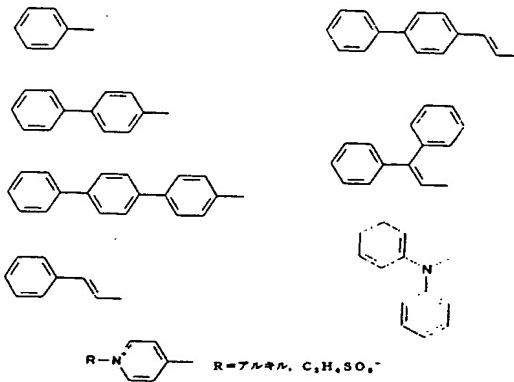
【0022】

からなる群より選択されるか；

(111c) $K=M$ であり、

【0023】

【化22】



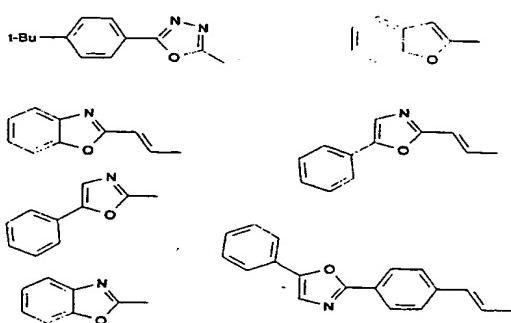
【0024】

からなる群より選択され、

および、 $N=L$ であり、

【0025】

【化23】



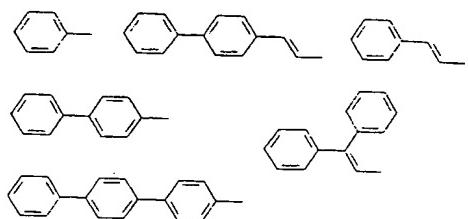
【0026】

からなる群より選択されるか；

(III d) $K^{\bullet}=M$ であり、

【0027】

【化24】



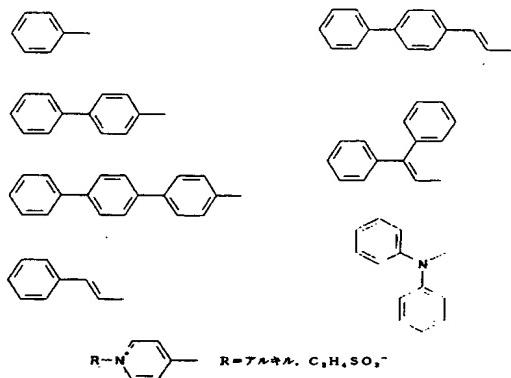
【0028】

からなる群より選択され、

および、 $N^{\bullet}=L$ であり、

【0029】

【化25】



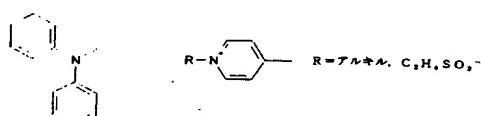
【0034】

からなる群より選択され、

および、 $M=N^{\bullet}$ であり、

【0035】

【化28】



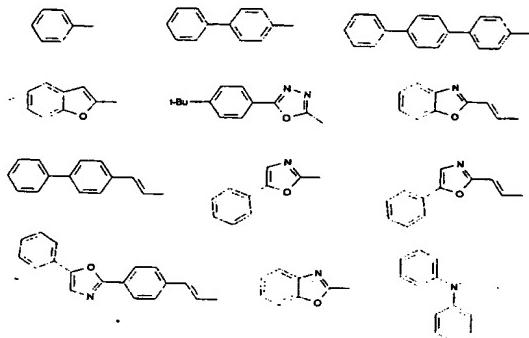
【0030】

からなる群より選択されるか；

(III e) $K^{\bullet}=L=H$ および $M=N^{\bullet}$ であり、

【0031】

【化26】



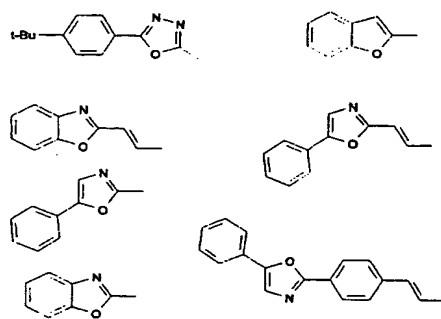
【0032】

からなる群より選択されるか；

(III f) $K^{\bullet}=L$ であり、

【0033】

【化27】



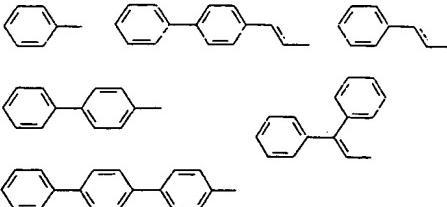
【0036】

からなる群より選択されるか；

(III g) $K^{\bullet}=L$ であり、

【0037】

【化29】



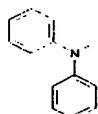
【0038】

からなる群より選択され、

および、 $M=N^{\bullet}$ であり、

【0039】

【化30】



【0040】

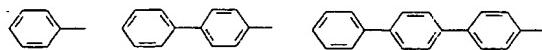
からなる群より選択される。

式(111)で表される特に好ましい化合物は、式(111a a)～式(111d b)で表されるものである。

式(111a a) $K^*=L=M=N^*$ であり、

【0041】

【化31】



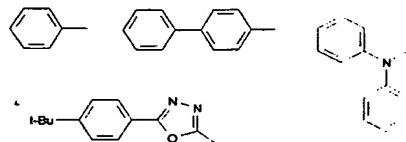
【0042】

からなる群より選択される。

(111b a) $K^*=M=H$ および $N^*=L$ であり、

【0043】

【化32】

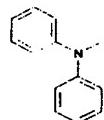


【0044】

からなる群より選択される。

(111c a) $K^*=M$ であり、

【0045】



【0052】

である。

(111a b) $K^*=L=M=N^*$ であり、

【0053】

【化37】



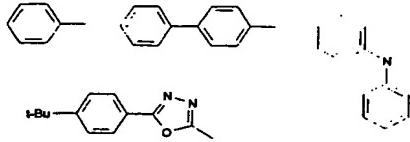
【0054】

からなる群より選択される。

(111b b) $K^*=L=H$ および $M=N^*$ であり、

【0055】

【化38】



【0056】

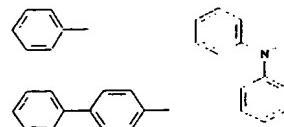
からなる群より選択される。

(111c b) $K^*=L$ であり、

【0057】

【化39】

【化33】



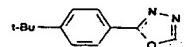
【0046】

からなる群より選択され、

および、 $N^*=L$ であり、

【0047】

【化34】



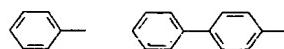
【0048】

である。

(111d a) $K^*=M$ であり、

【0049】

【化35】



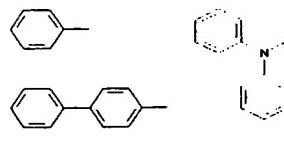
【0050】

からなる群より選択され、

および、 $N^*=L$ であり、

【0051】

【化36】



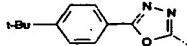
【0058】

からなる群より選択され、

および、 $M=N^*$ であり、

【0059】

【化40】



【0060】

である。

(111d b) $K^*=L$ であり、

【0061】

【化41】



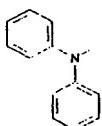
【0062】

からなる群より選択され、

および、 $M=N^*$ であり、

【0063】

【化42】



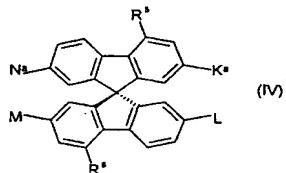
【0064】

である。

特に非常に好ましいスピロ化合物は、式(IV)：

【0065】

【化43】



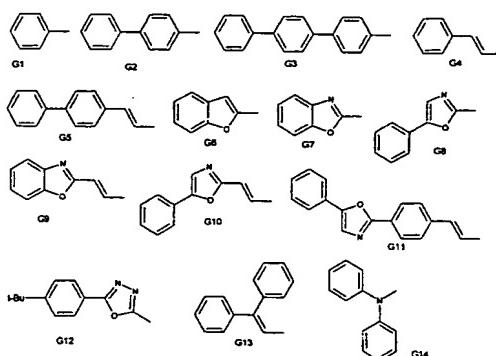
【0066】

【式中、記号は、以下の意味を有する：

K^a、L、M、N^a、R^5、R^6は、同一または異なり、以下の基G1～C14の1つであり；

【0067】

【化44】



【0068】

R^5、R^6は、また、同一または異なるてもよく、水素；または、1～22個の炭素原子を有する線状または分岐鎖アルキル、アルキルオキシまたはエステル基；-CN；あるいは、-NO₂である。】

で表されるものである。

【0069】

1998年2月4日出願のドイツ国特許出願“Spiroverbindungen und deren Verwendung”（出願人Hoechst Research & Technology Deutschland GmbH & Co. KG）に開示されているスピロースピロ化合物も、また、特に好ましく、この特許出願は、参考とすることによって、本明細書に組込む。

【0070】

本発明に従い使用されるスピロ化合物は、有機合成の標準的な著書、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie [methods of organic chemistry], Georg-Thieme-Verlag, StuttgartおよびA. Weissberger and E. C. Taylor (edi

Helv. Chim. Acta 52 (1969) 1202参照。）。

【0075】

式(IIIc)で表される化合物は、例えば、2、2'位のジブロム化、続いて、9、9'ースピロビフルオレンの7、7'位のジアセチル化、続いて、(IIla)化合物についてのそれと同様の方法による反応によって製造することができる。

【0076】

式(IIId)～式(IIIf)で表される化合物は、例えば、スピロビフルオレンの構成に好適に置換された出発化合物を選択することによって製造することができ、例えば、2、7-ジブロモスピロビフルオレンは、2、7-ジブロモフルオレノンおよび2、7-ジカルボエトキシ-9、9-スピロビフルオレンから、2、7-ジカルボエトキシフルオレノンを使用することによって構成することができる。スピロビフルオレンのフリーの2'、7'位は、この時、独立に、さらに、置換することができる。

【0077】

K^a、L、M、N^a基の合成について、例えば、1、4-フェニレン基を有する化合物については、DE-A-23 44 732、24 50 088、24 29 093、25 02 904、26 36 684、27 01 591および27 52 975を参考とすることができます；ビリミジン-2、5-ジイル基を有する化合物については、DE-A-26 41 724を参考とすることができます；ビリジン-2、5-ジイル基を有する化合物については、DE-A-40 26 223およびEP-A 0 391 203を参考とすることができます；ビリダジン-3、6-ジイル基を有する化合物については、DE-A-32 31 462を参考とすることができます；芳香族類およびヘテロ芳香族類の直接結合については、N. Miyaura, T. Yanagi and A. SuzukiのSynthetic Communications 11 (1981) 513-519, DE-A 3, 930, 663, M. J. Sharp, W. Cheng, V. SnieckusのTetrahedron Letters 28 (1987), 5093;

tars)の一連の“The Chemistry of Heterocyclic Compounds”の適当な巻に記載されているような、それ自体文献公知の方法によって製造される。

【0071】

ここで、製造は、公知の反応条件および前記反応に適した条件下で行われる。それ自体公知の変形例も使用することができるが、ここでは、さらに詳細には記述しない。

【0072】

式(III)で表される化合物は、その合成が、例えば、R. G. Clarkson, M. Gombergによって、J. Am. Chem. Soc. 52 (1930) 2881に記載されている、例えば、9、9'-スピロビフルオレンから出発して得られる。

【0073】

式(IIla)で表される化合物は、例えば、9、9'-スピロビフルオレンの2、2'、7、7'位におけるテトラハロゲン化から出発して、続いて、置換反応（例えば、米国特許5,026,894参照。）をすることによるか、または、9、9'-スピロビフルオレンの2、2'、7、7'位のテトラアセチル化、続いて、アセチル基をアルデヒド基に転化した後、C-Cを結合することによるか、または、アセチル基をカルボン酸基に転化した後、ヘテロ環を形成することによって製造することができる。

【0074】

式(IIlb)で表される化合物は、例えば、式(IIla)で表される化合物と同様の方法によって、反応の化学量論比を、2、2'または7、7'位が官能化されるように、選択することによって製造することができる（例えば、J. H. Weisburger, E. K. Weisburger, F. E. Ray, J. Am. Chem. Soc. 72 (1959) 4253; F. K. Sutcliffe, H. M. Shahidi, D. Paterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (1978) 306およびG. Haas, V. Prelog,

G. W. GrayのJ. Chem. Soc. Perkin Trans II (1989) 2041およびMol. Cryst. Liq. Cryst. 172 (1989) 165, Mol. Cryst. Liq. Cryst. 204 (1991) 43 および 91; EP-A 0, 449, 015; WO 89/12039; WO 89/03821; EP-A 0, 354, 434を参考とすることができる。

【0078】

二置換ピリジン類、二置換ピラジン類、二置換ピリミジン類および二置換ピリジン類の製造は、例えば、A. Weissberger and E. C. Taylor (editors)による一連の "The Chemistry of Heterocyclic Compounds" の適当な巻に示されている。

【0079】

上記した活性な狭いバンド幅の発光材料の励起は、実施例で記載および立証するように、レーザー（またはせん光）のような強い光源による光励起によって達成することができる。

【0080】

励起は、また、特殊なデバイス構造を使用する有機発光ダイオードにおける電気的なポンピングによって達成することができる。

したがって、本特許の第2の特徴は、上記した発光材料を使用する有機発光ダイオードのための電気的にポンプされるデバイス構造である。本発明の有機レーザーデバイスは、順に、基板；底部電極層；式（1）で表される少なくとも1種のスピロ化合物を含む有機層構造；および、頂部電極層を、レーザーキャビティ内に含む。

【0081】

基板は、ガラス；石英ガラス；セラミック；ポリマー、例えば、ポリイミド、ポリエステル、ポリエチレンテレフタート、ポリカーボネート、ポリエチレン、ポリビニルクロライド；または、ドープされないか、軽くドープされるか、または、ひどくドープされるかした、Si、Ge、GaAs、GaP、GaN、G

実施例

A. 出発化合物

(a) 9, 9'-スピロビフルオレンの合成

連続冷却器を備えた1リットルの3径フラスコ内、アルゴン下で、乾燥ジエチルエーテル120mlに、6.3gのマグネシウム削り屑と50mgのアントラセンと、最初に、入れ、超音波を使用して、マグネシウムを15分間活性化する。6.2gの2-プロモビフェニルを乾燥ジエチルエーテル60mlに溶解させる。この溶液約10mlを最初に入れたマグネシウムに添加すると、グリニヤール反応を開始する。反応が発生した後、連続下、溶液が緩やかに沸騰するようになり、さらに超音波処理しつつ、2-プロモビフェニル溶液を滴下する。添加が完了した後、さらに1時間、超音波で、連続下、反応混合物を沸騰させる。4.8.8gの9-フルオレノンを400mlの乾燥ジエチルエーテルに溶解させ、さらに超音波処理しつつ、グリニヤール溶液に滴下する。添加が完了した後、混合物は、さらに2時間沸騰させる。反応混合物を冷却した後沈殿した9-(2-ビフェニル)-9-フルオレノールの黄色のマグネシウム錠体を吸引通過し、少量のエーテルで洗浄する。4.0gの塩化アンモニウムを含有する氷水800ml中で、マグネシウム錠体を加水分解する。60分間攪拌後、形成される9-(2-ビフェニル)-9-フルオレノールを吸引通過し、水で洗浄し、吸引乾燥する。乾燥させた8-(2-ビフェニル)-9-フルオレノールを高温氷酢酸500mlに溶解する。濃塩酸0.5mlをこの溶液に加える。溶液を数回同沸騰させ、水（溶液が濁り始めるまで水を加える。）を使用して、高温溶液から、形成された9, 9'-スピロビフルオレンを沈殿させる。冷却後、生成物は、吸引通過し、水で洗浄する。乾燥させた生成物は、エタノールからの再結晶により、さらに精製する。これにより、6.6g（2-プロモビフェニルに基づき80%）の9, 9'-スピロビフルオレンをm. p. 198°Cの無色の結晶として与える。

【0086】

(b) 2, 2'-ジプロモ-9, 9'-スピロビフルオレン

(F. K. Sutcliffe, H. M. Shahide, D. Patterson, J. Soc. Dyers Colour 94 (

aSb, InAs, InP, InSbおよびAl_xGa_{1-x}As (ここで、xは、0~1である。) からなる群より選択される単結晶半導体から製造される。

【0082】

有機レーザーデバイスは、アノードがカソードより高い電位にある時、順方向にバイアスされるダイオードと見なすことができる。これら条件下では、底部電極が、好ましくは、例えば、ニッケル、金、白金、パラジウム、セレン、イリジウムまたはこれらのいずれかの組合せの合金；錫酸化物、インジウム錫酸化物（ITO）またはヨウ化銅；また、電気導電性ポリマー、例えば、ポリ（3-メチルチオフェン）、プロフェニレンスルフィドもしくはポリアニリン（PANI）またはポリ-3, 4-エチレンジオキシチオフェン（PEDOT）から選択される高仕事率材料から製造される時、底部電極層は、ホール（正電荷キャリヤー）注入のためのアノードとして作用する。これら材料は、独立に；または、例えば、ITO上の塗膜PANIもしくはPEDOTによるように2層以上積層することによって使用することができる。

【0083】

他方、頂部電極が、低仕事率材料から製造され、好ましくは、金属または金属合金；特に、例えば、リチウム、アルミニウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ランタン、ハフニウム、インジウム、ビスマス、セリウム、プラセオジム、ネオジム、サマリウム、ユウロビウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロジウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッタルビウムおよびルテチウム、もしくは、これらのいずれかの組合せの合金、または、本金属1つともう1つの金属との合金から、特に、選択される時、頂部電極層は、電子注入のためのカソードとして作用することができる。

【0084】

レーザーキャビティは、1つの固波数モードを共鳴させるためのフィードバック機構を提供し、それは、外部格子もしくは分割されたフィードバックまたは分割された布拉ッギフレクター（Bragg reflector）によってなされる。

【0085】

1978) 306)

塩化メチレン30mlに、3.26g (10.3mmol) の9, 9'-スピロビフルオレンを溶解し、触媒としてのFeCl₃ (無水) 5mgを添加する。反応フラスコを光から保護する。塩化メチレン5ml中の臭素1.12ml (21.8mmol) を30分間かけて滴下し、その間、攪拌する。24時間後、生成した褐色溶液をNaHCO₃飽和水溶液と水とで洗浄し、過剰の臭素を除去する。有機相は、Na₂SO₄上で乾燥後、ロータリーエバボレーターで蒸発させる。白色の残渣をメタノールから再結晶すると、m. p. 240°Cの無色の結晶として、3.45g (70%) のジプロモ化合物を与える。

【0087】

(c) 2, 2', 7, 7'-テトラブロモ-9, 9'-スピロビフルオレン
3.16g (10.0mmol) の9, 9'-スピロビフルオレンの30ml 塩化メチレン溶液に、80mg (0.5mmol) の無水FeCl₃を加え、2.1ml (41mmol) の臭素の5ml 塩化メチレン溶液を10分間かけて滴下する。溶液を6時間還流する。冷却すると、生成物が沈殿する。沈殿物を吸引通過し、少量の冷塩化メチレンで洗浄する。乾燥後、6.0g (95%) のテトラブロモ化合物が白色固体として得られる。

【0088】

(d) 異なる化学量論量を使用して、同様に、2-ブロモ-9, 9'-スピロビフルオレンおよび2, 2', 7-トリブロモ-9, 9'-スピロビフルオレンを製造することができる。

【0089】

(e) 2, 2'-ジブロモ-9, 9'-スピロビフルオレンから2, 2'-ジシアノ-9, 9'-スピロビフルオレンを経ての9, 9'-スピロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸
1.19gの2, 2'-ジブロモ-9, 9'-スピロビフルオレンと0.54gのCuCNとを、5mlのDMF中、連続下、6時間加熱する。得られる褐色の混合物を3gのFeCl₃ (水和物) と1.5mlの濃塩酸との20ml水混合物に注ぐ。混合物を60~70°Cに30分間維持し、Cu錠体を破壊する。高

特表2002-503037

温水性溶液をトルエンで2回抽出する。ついで、有機相を希塩酸、水および10%強のNaOH水溶液で洗浄する。有機相を濾過し、蒸発させる。得られる黄色の残渣をメタノールから再結晶する。これにより、淡黄色の結晶(215~45℃の溶融範囲)として、0.72g(80%)の2,2'-ジシアノ-9,9'-スピロビフルオレンを与える。

【0090】

3gの2,2'-ジシアノ-9,9'-スピロビフルオレンを30%強のNaOH水溶液25mlおよび30mlのエタノールとともに6時間還流下で加熱する。スピロビフルオレンジカルボン酸のジナトリウム塩が黄色の固体として沈殿し、これを濾過し、25%強のHCl水溶液中で加熱すると、遊離の酸が得られる。スピロビフルオレンジカルボン酸を氷酢酸から再結晶する。これにより、2.2g(66.6%)の白色結晶(m.p. 37.6℃, IRバンド1685cm⁻¹ C=O)を与える。

【0091】

2,2',7,7'-テトラブロモ-9,9'-スピロビフルオレンから、同様に、9,9'-スピロビフルオレン-2,2',7,7'-テトラカルボン酸を製造することができる。

【0092】

(f) 9,9'-スピロビフルオレンから2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレンを経ての9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジカルボン酸

(G. Haas, V. Prelog, Helv. Chim. Acta 62 (1969) 1202; V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim. Acta 62 (1979) 2285)

3.17gの9,9'-スピロビフルオレンの30ml絶対二硫化炭素溶液に、9.0gの微細に粉末化した無水AlCl₃を添加した後、攪拌しつつ、1.58gのアセチルクロライドの5ml絶対二硫化炭素溶液を、10分間かけて滴下し、還流下、1時間沸騰させる。減圧下、混合物を蒸発乾固させ、0℃で、10

Acta 62 (1979) 2285)

ナトリウムジヒドロビス(2-メトキシエトキシ)アルミニート(Fluka)のベンゼン70重量%強の溶液10gを2,2'-ジカルボキシ-9,9'-スピロビフルオレン(遊離カルボン酸)2.0gの20mlベンゼン懸濁液に室温で緩やかに滴下する。還流下、2時間沸騰させ、その間に、カルボン酸は溶解するが、その後、水を使用し、10℃で過剰の還元剤を分解し、混合物を濃塩酸で酸性とし、クロロホルムで振盪することによって抽出する。

【0095】

水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させた後、有機相を蒸発させ、残渣をベンゼンから再結晶する。これにより、1.57gの9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジメタノール(m.p. 25.4~25.5℃)を与える。氷酢酸中臭化水素の3.3%強の水溶液91.5gを、9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジメタノール13.5gの400mlベンゼン溶液に滴下し、混合物を、還流下、7時間沸騰させる。ついで、混合物に水200mlを添加し、有機相を水で洗浄し、硫酸マグネシウム上で乾燥させ、蒸発させる。ベンゼンを使用しシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけると、無色の板状体(m.p. 75~177℃)として、11.7gの2,2'-ビス(プロモメチル)-9,9'-スピロビフルオレンを与える。

【0096】

(h) 380mgの9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジメタノールの15mlトルエン溶液にグラファイト担持クロム(VI)オキシド(Seloxette, Alpha Inorganics)の5gを添加し、その混合物を、窒素下で、4.8時間還流させる。ついで、ガラスフィルターを通して、それを吸引濾過し、滤液を蒸発させる。クロロホルムを使用し、シリカゲル上クロマトグラフィーにかけ、塩化メチレン/エーテルから結晶させると、152mgの9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジカルボアルデヒド(m.p. >300℃)および204mgの2'-ヒドロキシメチル-9,9'-スピロビフルオレン-2-カルボアルデヒド(m.p. 26.2~26.3℃)を与える。

【0097】

0gの氷および50mlの2N塩酸を添加する。慣用的なワークアップ後、ベンゼン/酢酸エチル(10:1)を使用し、シリカゲル上、クロマトグラフィーにより、粗製の生成物を分離する。これにより、3.62g(89%)の2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレン(クロロホルム/酢酸エチルから再結晶、m.p. 25.5~25.7℃)および204mgの2-アセチル-9,9'-スピロビフルオレン(クロロホルム/ベンゼンから再結晶、m.p. 22.5℃)を与える。[また、クロマトグラフィーにより、2,2',7-トリアセチル-9,9'-スピロビフルオレン(m.p. 25.8~26.0℃)および2,2',7,7'-テトラアセチル-9,9'-スピロビフルオレン(m.p. >30.0℃)を単離し、酢酸エチル/ヘキサンから再結晶することもできる。]異なる化学量論量を使用すると、2,2',7-トリアセチル-9,9'-スピロビフルオレンを主生成物として得ることができる。最初に、7.2gの臭素、ついで、3.0gの2,2'-ジアセチル-9,9'-スピロビフルオレンの少量のジオキサン溶液を、攪拌しつつ、6.0gの水酸化ナトリウムの30ml水溶液に、0℃で滴下する。室温でさらに1時間攪拌後、透明な黄色の溶液に、20mlの水に溶解した1gの亜硫酸水素ナトリウムを添加する。濃塩酸で酸性とした後、沈殿する無色の生成物を濾過し、少量の水で洗浄する。エタノールから再結晶すると、透明な角柱(m.p. 35.2℃)として、9,9'-スピロビフルオレン-2,2'-ジカルボン酸を与える。

【0093】

同様に、9,9'-スピロビフルオレン-2-カルボン酸、9,9'-スピロビフルオレン-2,2',7-トリカルボン酸および9,9'-スピロビフルオレン-2,2',7,7'-テトラカルボン酸も製造することができる。

【0094】

(g) 2,2'-ジカルボキシ-9,9'-スピロビフルオレンから9,9'-スピロビフルオレン-2,2',7-ジメタノールを経ての2,2'-ビス(プロモメチル)-9,9'-スピロビフルオレン

(V. Prelog, D. Bedekovic, Helv. Chim.

(i) 2,2'-ジアミノ-9,9'-スピロビフルオレン

150mlの濃HNO₃水溶液および150mlの氷酢酸の混合物を、1.5. 1gの9,9'-スピロビフルオレンの500ml氷酢酸沸騰溶液に、30分間かけて滴下し、続いて、その溶液をさらに7.5分間還流させる。冷却し、その溶液を1時間放置し、同体積の水を加え、それにより、生成物を沈殿させる。吸引濾過後、2,2'-ジニトロ-9,9'-スピロビフルオレンの黄色結晶(m.p. 22.0~22.4℃)18.5gが得られる。250mlの氷酢酸から再結晶すると、12.7gの淡黄色の結晶ニードル(m.p. 24.5~24.9℃、分析的に純粋な24.9~25.0℃)を与える。4.0のジニトロスピロビフルオレンおよび4.0の鉄粉の混合物を100mlのエタノール中で加熱還流し、その間、15mlの濃HClを30分間かけて滴下する。さらに30分間還流した後、過剰の鉄を濾過する。緑色の滤液を400mlの水、15mlの濃NH₄OHおよび20gの酒石酸ナトリウムカリウムの溶液に加える。鉄錯体の暗緑色の溶液から白色のジアミンを濾過する。ジアミンを精製するために、それを希HClに溶解し、活性炭(Darco)と室温で攪拌し、濾過する。濾過した溶液をNH₄OHで滴下中和し、その間、(精密なガラス攪拌器)攪拌し、沈殿する生成物を吸引濾過する。これにより、3.5gの白色2,2'-ジアミノ-9,9'-スピロビフルオレンが与えられ、これは、エタノールから再結晶することができる(m.p. 24.3℃)。

【0098】

(j) 臭素気体を使用する固体の9,9'-スピロビフルオレンのプロム化による2,2',7,7'-テトラブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの合成

3.16g(10mmol)の微細に粉末化した9,9'-スピロビフルオレンを平坦な磁製蒸発皿(Φ2約15cm)に置く。この皿をデシケーター(Φ約30cm)内の穿孔された中板上に置く。デシケーターの底部には、結晶皿に臭素15.6g(4.8ml, 9.6ml)を存在させる。デシケーターを閉じるが、形成されるHB_rを逃すように、換気タップを開放する。デシケーターをヒュームフード内に一晩置く。次の日、生成物を入れた磁製皿は、臭素によって

オレンジ色に着色しているが、これをデシケータから取りだし、過剰の臭素およびHBrを逃すことができるよう、ヒュームドフード内に、少なくともさらに4時間放置する。生成物を150mlのジクロロメタンに溶解させ、各50mlの(飽和)亜硫酸ナトリウム溶液、(飽和)炭酸水素ナトリウム溶液および水で無色になるまで洗浄する。ジクロロメタン溶液を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ロータリーエバボレーターで蒸発させる。ジクロロメタン/ベンタノン4:1から再結晶することにより、残渣を精製する。

収率：5.7(9.2%)の無色の結晶。

【0099】

【化45】

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.83 (d, J = 1.83 Hz, 4H, H-1', 8,8'); 7.54 (dd, J = 7.93, 1.83 Hz, 4H, H-3,3',6,6'); 7.68 (d, J = 7.93 Hz, 4H, H-4,4'; 5.5).

【0100】

(k) 2, 2', 4, 4', 7, 7' -ヘキサプロモ-9, 9' -スピロビフルオレンからの合成
200mgの無水FeCl₃を3.16g(10mmol)の9, 9' -スピロビフルオレンの20ml塩化メチレン溶液に加え、混合物を超音波で処理する。反応フラスコをアルミニウム箔によって光から保護する。続いて、沸点で、9.85g(3.15ml, 6.2mmol)の臭素の5ml塩化メチレン液を15分間かけて滴下する。溶液を還流下で沸騰させ、超音波でさらに20時間処理する。冷却後、石油エーテルを加え、混合物を吸引濾過する。THF/メタノールから再結晶することにより、生成物をさらに精製し、80°Cで5時間乾燥する。収率：6.15g(7.7%)の無色の結晶。

【0101】

【化46】

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.76 (d, J = 1.53 Hz, 2H, H-1,1); 6.84 (d, J = 1.83 Hz, 2H, H-8,8'); 7.60 (dd, J = 8.54, 1.83 Hz, 2H, H-6,6'); 7.75 (d, J = 1.53 Hz, 2H, H-3,3'); 8.49 (d, J = 8.54 Hz, 2H, H-5mS).

後、沈殿した固体を吸引濾過し、冷エーテルで洗浄する。吸引濾過したマグネシウム錫体を15gの塩化アンモニウムの250ml氷水溶液中で加水分解する。1時間後、形成される9-(2-ビフェニル)-2, 7-ジカルボエトキシ-9-フルオレノールを吸引濾過し、水で洗浄し、吸引乾燥させる。閉環反応のために、3滴の濃HClを添加した後、乾燥させたフルオレノールを100mlの冰酢酸中で6時間沸騰させる。混合物を一晩結晶させ、形成される生成物を吸引濾過し、冰酢酸および水で洗浄する。収率：15.1g(8.2%)の2, 7-ジカルボエトキシ-9, 9' -スピロビフルオレン。それは、エタノールからの再結晶によりさらに精製することができる。

【0105】

【化48】

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 1.30 (t, J = 7.12 Hz, 5H, ester-CH₃); 4.27 (q, J = 7.12 Hz, 4H, ester-CH₂); 6.68 (d, J = 7.63 Hz, 2H, H-1',8'); 7.11 (td, J = 7.48, 1.22 Hz, 2H, H-2',7); 7.40 (td, J = 7.48, 1.22 Hz, 4H, H-1,8,3',6'); 7.89 (dt, J = 7.63, 0.92 Hz, 2H, H-4',5'); 7.94 (dd, J = 7.93, 0.8 Hz, 2H, H-4,5); 8.12 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 2H, H-3,6).

【0106】

(n) 2, 7-ジプロモ-2', 7' -ジヨード-9, 9' -スピロビフルオレンの合成

連続冷却器および滴下ロートを備えた250mlの3径フラスコ内で、2.37gの2, 7-ジプロモ-9, 9' -スピロビフルオレンの50ml冰酢酸懸濁液に80°Cで5mlの水を加え、2mlの濃硫酸、1.27gのヨウ素、0.53のヨード酸および5mlの四塩化炭素を加えた後、ヨウ素の色が消えるまで搅拌する。続いて、固体を吸引濾過し、水で十分に洗浄する。乾燥後、沈殿を150mlのジクロロメタンに溶解させ、順次、Na₂SO₃溶液、NaHCO₃溶液および水で洗浄する。ジクロロメタン相をNa₂SO₄上で乾燥させ、続いて、蒸発させる。これにより、定量的な収率で、2, 7-ジプロモ-2', 7' -ジヨード-9, 9' -スピロビフルオレンの無色の結晶を与える。それは、ジクロロタン/ベンタノンから再結晶することによってさらに精製することができる。

【0102】

(l) 2, 7-ジプロモ-9, 9' -スピロビフルオレンの合成

15mlジエチルエーテル中、0.72g(30mmol)のマグネシウム削り屑および5.1ml(30mmol)の2-プロモビフェニルから製造したグリニヤール試薬を、(超音波浴内で)攪拌しつつ、10.0g(29.6mmol)の2, 7-ジプロモ-9-フルオレノンの100ml乾燥ジエチルエーテルの沸騰懸濁液に2時間かけて滴下する。添加完了後、混合物をさらに3時間沸騰させる。一晩冷却後、沈殿した固体を吸引濾過し、冷エーテルで抽出する。濾過したマグネシウム錫体を15gの塩化アンモニウムの250ml氷水溶液中で加水分解する。1時間後、形成される9-(2-ビフェニル)-2, 7-ジプロモ-9-フルオレノールを吸引濾過し、水で洗浄し、吸引乾燥させる。閉環反応のために、3滴の濃HClを添加後、乾燥させたフルオレノールを100mlの冰酢酸中で6時間沸騰させる。混合物を一晩結晶させ、形成される生成物を吸引濾過し、冰酢酸および水で洗浄する。収率：11g(7.7%)の2, 7-ジプロモ-9, 9' -スピロビフルオレン。それは、THFからの再結晶によってさらに精製することができる。

【0103】

【化47】

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 6.73 (sd, J = 7.63 Hz, 2H, H-1',8'); 6.84 (d, J = 1.83 Hz, 2H, H-1,8); 7.15 (td, J = 7.63, 1.22 Hz, 2H, H-2',7); 7.41 (td, J = 7.63, 1.22 Hz, 2H, H-3,6'); 7.48 (dd, J = 8.24, 1.83 Hz, 2H, H-3,6); 7.67 (d, J = 8.24 Hz, 2H, H-4,5); 7.85 (d, J = 7.63, 2H, H-4',5').

【0104】

(m) 2, 7-ジカルボエトキシ-9, 9' -スピロビフルオレンの合成
50mlの乾燥ジエチルエーテル中、0.97g(40mmol)のマグネシウム削り屑および9.32g(6.8ml, 40mmol)の2-プロモビフェニルから製造したグリニヤール試薬を13g(40mmol)の2, 7-ジカルボエトキシ-9-フルオレノンの100ml乾燥ジエチルエーテル沸騰溶液に2時間かけて滴下する。添加完了後、混合物をさらに3時間沸騰させる。一晩冷却

【0107】

【化49】

6.80 (d, J = 1.83 Hz, 2H), 6.99 (d, J = 1.53 Hz, 2H), 7.51 (dd, J = 8.24, 1.83 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 7.93 Hz, 2H), 7.65 (d, J = 8.24 Hz, 2H), 7.72 (dd, J = 8.24, 1.53 Hz, 2H).

【0108】

B. 合成実施例

実施例1

2, 2' -ビス(ベンゾフラン-2-イル)-9, 9' -スピロビフルオレン(W. S a h m, E. Schinzel, P. J u r g e s, L i e b i g s A n n. C h e m. (1974) 523)の方法と類似した方法を使用する)

2.7g(2.2mmol)のサリチルアルデヒドおよび5.0g(10mmol)の2, 2' -ビス(プロモメチル)-9, 9' -スピロビフルオレンを室温で15mlのDMFに溶解させ、0.9g(2.2, 5mmol)の微粉砕したNaOHおよびスパチュラの先ほどのK₁を添加する。混合物(mixture)を加热沸騰させ、沸点で1時間攪拌する。冷却後、反応溶液に0.5mlの濃塩酸、7mlの水および7mlのメタノールの混合物を添加する。混合物を室温でさらに1時間攪拌し、結晶反応生成物を吸引濾過し、冷メタノール、ついで、水で洗浄し、減圧、60°Cで乾燥させる。これにより、4.6g(7.9%)の2, 2' -ビス(2-ホルミルフェニルオキシメチル)-9, 9' -スピロビフルオレンを与える。

【0109】

5.85g(10mmol)の2, 2' -ビス(2-ホルミルフェニルオキシメチル)-9, 9' -スピロビフルオレンを10mlのトルエン中2.1g(2.2, 5mmol)の新たに蒸留したアニリンと混合する。スパチュラの先ほどのp-トルエンスルホン酸を加え、混合物を沸点に(約3~5時間)加熱する。反応混合物を冷却すると、対応するビス-ベンジリデン-フェニルアミンが結晶形

特表2002-503037

態で沈殿する。それを吸引過過し、メタノールで洗浄し、減圧、60°Cで乾燥させる。それは、DMFからの再結晶によりさらに精製することができる。7.35 g (10 mmol) のビス-ベンジリデンフェニルアミンおよび0.62 g (11 mmol) のKOHを、窒素下、30 mLのDMFに導入する。続いて、混合物を、攪拌しつつ、100°Cに4時間加熱する。室温まで冷却後、沈殿を吸引過過し、少量のDMFおよび水で洗浄する。減圧乾燥オーブン内、60°Cで乾燥させた後、2, 2'-ビス(ベンジフラン-2-イル)-9, 9'-スピロビフルオレンは、安息香酸メチルからの再結晶により精製することができる。

【0110】

実施例2

2, 2', 7, 7'-テトラ(ベンジフラン-2-イル)-9, 9'-スピロビフルオレンは、化学量論量を適当に変更して使用し、実施例1に類似した方法によって製造することができる。

【0111】

実施例3

2, 2', 7, 7'-テトラフェニル-9, 9'-スピロビフルオレン
5 g (7.9 mmol) の2, 2', 7, 7'-テトラプロモ-9, 9'-スピロビフルオレン、3.86 g (31.6 mmol) のフェニルホウ酸、331.5 mg (1.264 mmol) のトリフェニルホスフィンおよび70.9 mg (0.316 mmol) のパラジウムアセテートを65 mLのトルエンおよび40 mLの炭酸ナトリウム水溶液 (2 M) の混合物でスラリー化する。激しく攪拌しつつ、混合物を還流下で24時間沸騰させる。室温まで冷却後、固体を吸引過過し、水で洗浄し、減圧、50°Cで乾燥させる。2.58 g が得られる。濾液を50 mLのトルエンで抽出し、乾燥させた有機相を蒸発乾固させる。これにより、さらに、1.67 g が与えられる。合計収率：4.25 g (86%)。

【0112】

実施例4

2, 2', 7, 7'-テトラキス(ビフェニル)-9, 9'-スピロビフルオレン

¹H-NMR (CDCl₃, ppm): 7.14 (d, J = 1.53 Hz, 4H); 7.75 (dd, J = 7.93, 1.53 Hz, 4H); 8.01 (d, J = 7.93 Hz, 4H); 8.01 (d, J = 7.93 Hz, 4H); 7.34 (dd, J = 7.32, 1.37 Hz, 4H); 7.42 (t, J = 7.32 Hz, 8H); 7.58 (24 H).

【0115】

実施例6

2, 2', 4, 4', 7, 7'-ヘキサビフェニル-9, 9'-スピロビフルオレンの合成

還流冷却器および精密なガラス攪拌器を備えた250 mLの2径フラスコ内で、1.6 g のヘキサプロモスピロビフルオレンおよび3 g のビフェニルホウ酸を50 mLのトルエンおよび50 mLの1M炭酸カリウム溶液の混合物中でスラリー化する。混合物を窒素下還流し、115 mg のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの5 mLトルエン液を加える。混合物を、攪拌しつつ、還流下で、7時間沸騰させる。反応が完了した後、冷却した溶液を過過し、(相分離を改良するために、クロロホルムを加え)濾液を水と振盪することによって2回抽出する。有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、シリカゲルの短いカラムを通して過過し、続いて、ロータリーエバボレーターで蒸発させる。ジクロロメタン/ベンタンから再結晶することによって、生成物をさらに精製する。これにより、UV照明下で青色に蛍光する2 g (80%) の無色の結晶を与える。

【0116】

【化51】

¹³C-NMR [360 MHz; ATP, I プロ-メバンドラクタルド] (CDCl₃, ppm):
65.94 (1C, spiro-C); 126.95 (6C, CH), 126.97 (6C, CH), 127.17 (6C, CH), 127.35 (6C, CH), 127.36 (6C, CH), 127.39 (6C, CH), 127.52 (6C, CH), 128.73 (6C, CH), 128.75 (6C, CH), 128.94 (6C, CH), 129.90 (4C, CH), 137.77 (2C), 137.88 (2C), 139.43 (2C), 139.58 (2C), 139.89 (2C), 140.09 (2C), 140.17 (2C), 140.22 (2C), 140.30 (2C), 140.63 (2C), 140.84 (2C), 140.68 (2C), 140.72 (2C), 140.74 (2C), 150.45 (2C), 150.92 (2C).

【0117】

実施例7

5 g (7.9 mmol) の2, 2', 7, 7'-テトラプロモスピロビフルオレン、6.57 g (33.2 mmol) のビフェニルホウ酸、331.5 mg (1.264 mmol) のトリフェニルホスフィンおよび70.9 mg (0.316 mmol) のパラジウムアセテートを、65 mLのトルエンおよび40 mLの炭酸ナトリウム水溶液 (2 M) の混合物でスラリー化する。激しく攪拌しつつ、混合物を還流下で24時間沸騰させる。室温まで冷却後、固体を吸引過過し、水で洗浄し、減圧、50°Cで乾燥させる。収率：5.95 g (81%)。

【0113】

実施例5

2, 2', 7, 7'-テトラビフェニル-9, 9'-スピロビフルオレンの合成

還流冷却器と精密なガラススターーラーとを備えた250 mLの2径フラスコ内で、5.5 g のテトラプロモスピロビフルオレン、7.2 g のビフェニルホウ酸および400 mg のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムを100 mLのトルエンおよび50 mLの炭酸カリウム溶液混合物でスラリー化する。混合物を、不活性ガスのガスシール下、還流させて8時間沸騰させ、その間、精密なガラス攪拌器で攪拌する。冷却後、生成物を吸引過過し、沈殿物を水で洗浄し、乾燥させる。濾液からトルエン相を分離し、水相をクロロホルムで1回抽出する。合わせた有機相を硫酸ナトリウム上で乾燥させ、ロータリーエバボレーターで蒸発させ、かくして、生成物の第2の画分を与える。2つの生成物画分を合わせ(8 g)、クロロホルムに溶解させる。クロロホルム溶液を活性炭とともに沸騰させ、シリカゲルの短いカラムを介して過過する。ロータリーエバボレーター上の蒸発およびクロロホルム/ベンタンからの再結晶後、UV照明下で青色に蛍光する無色の結晶が得られる。融点：408°C (DSC)。

【0114】

【化50】

9, 9'-スピロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸クロライドおよび5-(4-*t*-ブチルフェニル)テトラゾールからの2, 2'-ビス[5-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]-9, 9'-スピロフルオレンの合成

(a) 5-(4-*t*-ブチルフェニル)テトラゾールの合成

還流冷却器を備えた250 mLの丸底フラスコ内で、4.9 g の

-t

-ブチルベンゼンジトリル、3.82 g の塩化リチウムおよび5.85 g のナトリウムアジドならびに8.2 g のトリエチルアンモニウムプロマイドの100 mLのDMF液を120°Cに8時間加熱する。室温まで冷却後、100 mLの水を加え、混合物に、氷浴内で、さらなる固体が沈殿しなくなるまで、希塩酸を加える。沈殿物を吸引過過し、水で洗浄し、乾燥させる。エタノール/水からの再結晶により、4.4 g の無色の結晶を与える。

【0118】

(b) 9, 9'-スピロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸クロライド

還流冷却器および乾燥管を備えた100 mLのフラスコ内で、2 g (5 mmol) の9, 9'-スピロビフルオレン-2, 2'-ジカルボン酸を20 mLの新たに蒸留した塩化チオニルおよび3滴のDMFとともに、還流下で4時間沸騰させる。冷却後、還流冷却器を蒸留ブリッジと置き換えて、過剰の塩化チオニルを減圧で留去し、40 mLの石油エーテル(30-60°C)を残渣に加え、留去すると、結晶質の酸クロライドが残る。

【0119】

(c) 2, 2'-ビス[5-(*p*-*t*-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イル]-9, 9'-スピロビフルオレン

20 mLの無水ピリジンに溶解させた2.0 g (11 mmol) の5-(4-*t*-ブチルフェニル)テトラゾールを上記酸クロライドに加え、混合物を不活性ガス下で2時間還流させる。冷却後、混合物を200 mLの水に加え、2時間放置する。沈殿したオキサジアゾール鈍導体を吸引過過し、水で洗浄し、減圧で乾燥させる。続いて、クロロホルム/酢酸エチル(99:1)を使用し、それをシリカゲル上でクロマトグラフィーにかけ、クロロホルム/ベンタンから再結晶さ

特表2002-503037

せる。これにより、2.4 gの無色の結晶を与える。

【0120】

【化52】

¹H-NMR (CDCl₃, ppm):

1.31 (s, 18 H, t-butyl), 6.77 (d, J = 7.32 Hz, 2 H), 7.18 (td, J = 7.48, 1.22 Hz, 2 H), 7.44 (td, J = 7.40, 1.22 Hz, 2 H); 7.46 (d, J = 8.54 Hz, 4 H), 7.50 (d, J = 1.22 Hz, 2 H), 7.94 (d, J = 8.54 Hz, 4 H), 8.02 (d, J = 7.93 Hz, 6 H), 8.20 (dd, J = 7.93 Hz, 1.53 Hz, 2 H).

【0121】

請求する化合物のフィルムは、透明な基板上への真空蒸着スピンドーニングにより製造することができる。以下の実施例において、フィルムは、型押ししないガラス基板上に、濃度10 mg/m²でクロロホルム溶液からスピンドーニングすることにより製造した。例えば、2, 2', 7, 7' -テトラフェニル-9, 9' -スピロビフルオレン(スピロー-4 PP)、2, 2', 7, 7' -テトラキス(ビフェニル)-9, 9' -スピロビフルオレン(スピロー-6 PP)、および、2, 2', 7, 7' -テトラキス(ターフェニル)-9, 9' -スピロビフルオレン(スピロー-8 PP)で、平滑な透明フィルムが得られる。

【0122】

これらフィルムは、パルスさせた窒素レーザー光源より供給されるUV光で、波長337 nm(パルス幅1-2 ns、反復速度20 Hz)で照射する。発光する光のスペクトルを約0.3秒の積分時間で記録した。励起UV光の低いエネルギー密度では、各化合物の通常の青色のホトルミネセンスを観測することができる。励起UV光のエネルギー密度を大きくすることによって、3つのフィルムの発光青色光におけるスペクトルの狭まりを観測することができる。

【0123】

発光青色光の半波高全幅値(FWHM)は、実験において、2~3 nm急落する。

【手続補正書】特許協力条約第34条補正の翻訳文提出書

【提出日】平成12年1月20日(2000.1.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

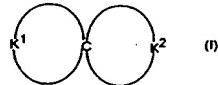
【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項1】式(1)：

【化1】



〔式中、K¹およびK²は、相互に独立に、共役システムである。〕

で表されるスピロ化合物の固体レーザー色素としての使用。

フロントページの続き

(72)発明者 ザルベック、ヨーゼフ
　　ドイツ連邦共和国デーー65779 ケルクハ
　　イム、アム・フラッハスラント 56
F ターム(参考) 4H056 EA06 EA14 EA16 FA06
　　5F072 AC02 FF01 JJ03 JJ12 JJ13
　　KK07 RR03

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

		International Application No PCT/EP 99/00441
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01S3/16 H01S3/213 C09B57/00 //C07C13/72		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01S C09B C07C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 676 461 A (HOECHST AG) 11 October 1995 See page 3, line 32 - line 57; claims 1-5 ---	1-4
Y	LIPHARDT B ET AL: "LASERFARBSTOFFE, I. BIFLUOROPHORE LASERFARBSTOFFE ZUR STEIGERUNG DES WIRKUNGSGRADES VON FARBSTOFF-LASERN LASER DYES, I. BIFLUOROPHORIC LASER DYES FOR INCREASE OF THE EFFICIENCY OF DYE LASERS" LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE, vol. 1981, no. 6, June 1981, pages 1118-1138, XP002030899 * abstract * ---	1-4
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document but published on or after the international filing date		
'L' document which may throw doubts on priority (claims) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.		
'D' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 7 May 1999		Date of mailing of the International Search Report 25/05/1999
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5018 Patenttaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Ginoux, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

page 1 of 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 99/00441

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	SUTCLIFFE F K ET AL: "THE SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DYES AND PIGMENTS CONTAINING A 9,9'-SPIROBIFLUORENE RESIDUE" JOURNAL OF THE SOCIETY OF DYERS AND COLOURISTS, vol. 94, no. 7, July 1978, pages 306-309, XP002030898 cited in the application * Experimental part *	1-4
A	US 5 149 807 A (HAMMOND PETER R ET AL) 22 September 1992 see column 1, line 16 - line 68; claims; examples	1-4
A	DE 37 03 065 A (EXCITON CHEMICAL CO) 20 August 1987 see claims 1-14,25-30; examples 1,2	1-4
A	US 3 781 711 A (DREXHAGE K ET AL) 25 December 1973 see column 3, line 48 - column 4, line 49; claims	1-4

1

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 99/00441

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0676461 A	11-10-1995	DE 4411969 A		19-10-1995
		DE 4442063 A		30-05-1996
		DE 4446818 A		04-07-1996
		CN 1112951 A		06-12-1995
		JP 7278537 A		24-10-1995
		US 5840217 A		24-11-1998
US 5149807 A	22-09-1992	NONE		
DE 3703065 A	20-08-1987	JP 62260883 A		13-11-1987
		US 5041238 A		20-08-1991
		US 5037578 A		06-08-1991
US 3781711 A	25-12-1973	DE 2351142 A		02-05-1974
		FR 2202920 A		10-05-1974
		JP 49074895 A		19-07-1974

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.